

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-181757

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/083識別記号 庁内整理番号  
7144-2H G 03 G 9/08⑭ 公開 平成2年(1990)7月16日  
101

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 磁性トナー

⑯ 特願 平1-1332  
⑰ 出願 平1(1989)1月9日⑱ 発明者 海野 真 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑲ 発明者 高木 誠一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑳ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
㉑ 代理人 弁理士 豊田 善雄

PTO 2003-2874

S.T.I.C. Translations Branch

## 明細書

## 1. 発明の名称

磁性トナー

## 2. 特許請求の範囲

少なくとも樹脂、磁性体を主体とする磁性トナーにおいて、磁性体として球形度1~1.2の球形磁性体と長軸/短軸比が5~15で長軸が球形磁性体の径の5倍以下である針状磁性体とを重量比で85対5~75対25含有することを特徴とする磁性トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真、静电記録、静电印刷などにおける静电荷像を現像するための磁性トナーに関する。

## 【従来の技術】

従来電子写真法としては米国特許第2,287,891号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く、多數の

方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、必要に応じて、紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力等により定着し、復写物を得るものである。

静电潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2,818,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2,221,778号明細書に記載されている粉末雲法及びファーブラシ現像法、液体現像法等多種の現像法が知られている。これらの現像法に於て、特にトナー及びキャリアを主体とする現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法などが広く実用化されている。これらの方はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが反面キャリアの劣化、トナーとキャリアの混合比の変動という2成分現像剤にまつわる共通の欠点を有する。

かかる欠点を回避するため、トナーのみよりな

る一成分現像剤を用いる現像方法が各種提案されているが、中でも磁性を有するトナー粒子より成る現像剤を用いる方法にすぐれたものが多い。

米国特許第3,909,258号明細書には電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性現像剤を支持し、これを静電像に接触せしめ現像するものである。この際、現像部においてトナー粒子により記録体表面とスリーブ表面の間に導電路が形成され、この導電路を経てスリーブよりトナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部との間のクーロン力によりトナー粒子が画像部に付着し現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避したすぐれた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、現像した画像を記録体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写する事が困難であるという欠点を有している。

静電的に転写をする事が可能な高抵抗の磁性ト

ナーを用いる現像方法として特開昭52-94140号にはトナー粒子の誘電分極を利用した現像方法が示されている。しかし、かかる方法は本質的に現像速度が遅く、現像画の濃度が十分に得られない等の欠点を有しており実用上困難である。

高抵抗の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、トナー粒子相互の摩擦、トナー粒子とスリーブ等との摩擦等によりトナー粒子を摩擦帶電し、これを静電像保持部材に接触して現像する方法が知られている。しかしこれらの方法は、トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帶電が不充分になり易い、帶電したトナー粒子はスリーブとの間のクーロン力が強まりスリーブ上で発現し易い、等の欠点を有しており実用上困難であった。

ところが、特開昭54-43027号に於いて、上述の欠点を除去した新規な現像方法が提案された。これはスリーブ上に磁性トナーを極端に塗布し、これを摩擦帶電し、次いでこれを磁界の作用の下で静電像に極めて近接し、かつ接触する事なく対向

させ、現像するものである。この方法によれば、スリーブとトナーの接触する機会を増し、充分な摩擦帶電を可能にした事、磁力によってトナーを支持し、かつ磁石とトナーを相対的に移動させる事によりトナー粒子相互の聚集をとくとともにスリーブを充分に摩擦せしめている事、トナーを磁力によって支持し又これを静電像に接する事なく対向させて現像する事により地カブリを防止している事等によって優れた画像が得られるものである。

このような現像方式に使われる磁性トナーには、磁性体が20~70wt%含有されており、その性能がトナーの性能に大きく反映される。

複写機自体も従来のアナログ式に変わり、デジタル複写を用いたものとなり、そのため複写が今までになく微細に書かれるようになった。このような微細な複写に充分追従していくトナーは、高解像の現像能力を有することが必要である。さらに複写機はより高速化へと進んでいるため、それに伴いトナーには、高解像、高速現像、高耐久な

などを満足する性質が要求されてきている。

プリンターにこのような現像方式を用いた場合も、同様の高度の性能要求があるが、高耐久性という面ではコンピューターのアウトプットとして用いられるため、出力頻度が高く、耐久性能は複写機以上に厳しいものがある。

また、画像は、単に黒いだけでは不充分となってきている。複写機の場合は、特に写真も忠実に再現する（すなわち中間調の再現）ことが要求され、またデジタル複写方式では中間調を線の密度の違いで表現するため、常に線の太さが同じでないと中間調を同じように表現できず問題となっている。このような階調性の再現も特にデジタル複写方式のプリンターでは高度に要求され、耐久の初期と終わりで常に安定した同じ中間調を出力することは、従来の磁性体を用いるトナーでは充分なし得ていない。かかる問題点を解決するためにトナーの粒径を小粒径化することが試みられている。これによれば、確かに、高解像性と細緻再現性、ベタ黒高画像濃度等をある程度同時に

満足できるようになるが、従来の磁性体では耐久による中間調の安定性、細線再現の安定性等充分とは言いがたく、また粒径効果のためトナーがチャージアップし易く、さらに、練り込まれた磁性体が耐久中に遊離する場合もあり、このため特に高温下で濃度が低下する等の弊害がある。また、低温環境下に長期間放置された後、耐久を重ねるとドラム上にトナーがフィルミングを起こし易いという弊害もある。

そこで、磁性体の研究、改良が種々検討されている。特開昭55-138752に強磁性粉末材料として長径が0.05~2μmの範囲にある針状の強磁性粉末を10~70wt%含有し、かつ磁気的方向性を有することを特徴とする磁性トナーが提案されている。

このように針状の磁性体を単独に用いたトナーは、電気抵抗がかなり低くなるため、上記の絶縁性磁性トナーを用いた特に転写性の優れた現像方式には不向きであり、又分散性もかなり悪い傾向である。

あるいは正八面体)の磁性体と比べて一般に電気抵抗が高い傾向であり、キューピック形状の磁性体と混合して用いても、特に低温環境下でパソコン複写機のように非常に長期間放置された場合、帯電量が過正でなくなる可能性がある。特に細線再現性、階調性を改善するためトナーの粒径を小さくした場合、トナーの帯電量が粒径効果のため増加するので、さらに好ましくなくなる。

特に球形磁性体はその形状から磁気特性の残留磁化が小さいため、磁気凝聚力が小さくなる。

よって細線再現性、階調性等の向上は期待できるが、かかる問題を解決することはできない。

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、以上述べたような問題点を解決する磁性トナーを提供することにある。

すなわち、高温環境下でも安定して転写し、良好な画像の得られる磁性トナーを提供するものである。

また、特に細線再現性、階調性の優れた磁性トナーを提供するものである。

今日、一般にはキューピック形状(正八面体)の磁性体を用いることが行われている。しかしながら、キューピック形状の磁性体を単独に用いたのでは搬送性等やや問題となる場合があり、その改良にいくつかの提案がなされている。

特開昭58-137357には針状晶及び立方晶磁性粉を含有させることを特徴とする磁性トナーが提案されている。

これは、搬送性、攪拌性は良くなるが、高温環境では転写しにくく、また西質特に細線再現性等はトナーの磁気凝聚力が強いため良い方向ではないと考えられる。これに対し、特開昭59-64852では球状もしくは丸味を帯びた平均粒子径0.05~2.0μmのマグネタイトまたはフェライトを全磁性体の20wt%以上含有する磁性体を用いた磁性トナーが提案されている。

この場合、感光体のクリーニングによる傷が減少またはなくなり、流動性が向上し、トナーの搬送性や現像性が向上するとしている。しかしながら、球形の磁性体はキューピック形状(立方晶あ

さらに、低温環境下で非常に長期間放置された場合でも良好な画像の得られる磁性トナーを提供するものである。

また、粒径の小さいトナーでも低温環境下で非常に長期間放置し、耐久をした場合でも、安定した良好な画像の得られる磁性トナーを提供することである。

#### 【課題を解決するための手段及び作用】

すなわち、本発明の特徴とするところは、球形度1~1.2の球形磁性体と長軸/短軸比が5~15で長軸が球形磁性体の径の5倍以下である針状磁性体とを重量比で95対5~75対25含有する磁性トナーを提供することである。

ここでいう球形度及び長軸/短軸比は磁性体の1万倍の透過型電子顕微鏡写真を4倍に引き伸し4万倍としたものを直接測定した250個の値の平均値で示す。かかる球形磁性体と針状磁性体を混和しトナーに分散すると、両方の良い性能のみが発現すると同時に、トナーの感光体ドラム上での耐フィルミング性が、従来に比べて格段に向上す

ることが明らかになった。また、さらなる高解像の現像能力をトナーに付与させるためトナーの粒径を従来に比べて小粒径化させた場合、その粒径効果から特に低温環境下においてトナーがチャージアップしやすい弊害があるが、本発明のように球状磁性体と針状磁性体を併用すると、この問題についても良好な結果を得ることができる。その原因は明確ではないが、両磁性体の併用により、電気抵抗の適正化及び針状磁性体の分散が関係していると考えられる。

つまり、球形の磁性体と針状の磁性体を混合すると図1のように球形磁性体のまわりに適度に針状磁性体が付着し、針状磁性体の聚集がほぐされたような形となり、分散性の良い球形磁性体に連れてトナーレジン中に均一に分散されるためと考えられる。ところが、球形磁性体の替わりにキューピック形状の磁性体を用いるとキューピック形状の面の部分に針状磁性体が強く付着しトナーレジン中へ分散した時にその分散性が、球形磁性体の時に比べて良くならない。

と、針状磁性体の分散が悪く、画像出し耐久において画質の低下を招く。

また、針状磁性体の長軸／短軸比が5を下まわると、低温環境下での長期放置において、画像濃度が低下したり、画質（カブリ等）が変動したりする。一方、これが15を越えると高温下において画像濃度の低下等を招く。

また、針状磁性体の長軸が球状磁性体の径の5倍を越えると針状磁性体の分散が悪くなり、高温、低温環境でそれぞれ画像濃度低下やカブリ等の問題が出てくる。さらに、球形と針状の重量比が95対5を越えると低温環境下での効果が小さくなり、75対25を下まわると、高温環境下で問題となる。

一方、トナーの接着樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのステレン及びその置換体の単重合体；ステレン-*p*-クロロスチレン共重合体、ステレン-ブロビレン共重合体、ステレン-ビニルトルエン共重合体、ステレン-ビニルナフタリン共重合体、

それは、球形磁性体は針状磁性体が付着しても面ではなく点で付着するため離れ易く針状磁性体の分散そのものを邪魔することができないためと考えられる。

従って球状磁性体による場合、トナーレジン中の磁性体の分散状態が格段に向上することで、トナー粒子1個1個に含有される磁性体量が均質化し、トナーの帯電量分布のバラツキが少なくなる。

よって、トナーを小粒径化させたときの低温下でのトナーのチャージアップの問題が解決できるものと考えられる。

また、トナー中の磁性体の分散状態は、球形磁性体のまわりに針状磁性体が付着するように分散しているので、トナー表面上には針状磁性体の先端がつき出したように存在すると想像され、これがドラム表面上に穂やかな研磨作用を及ぼすこととなり、トナーの耐フィルミング性が向上するものと考えられる。

ここで、球状磁性体の球形度が1.2を越える

スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-ロクロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリブロビレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアマイト、ポリアクリル酸樹

脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化バラフィン、バラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

また、本発明のトナーにおいては、荷電剤、凝集防止などの目的のために、カーボンプラック、ニグロシン、金属錯塩、コロイド状シリカ粉末、フッ素系樹脂粉末などを添加せしめても良い。

本発明のトナーは種々の現像法に適用できる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3,909,258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42141号公報、同55-18656号公報などに記載された方法、ファーブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション法などがある。

#### [実施例]

れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を露開気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.38と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も15万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、画像濃度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり15万枚まで濃度変動は±0.1と実用上充分であった。

次に、10°C10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、画像濃度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現

以下に、本発明による実施例及び比較例を記す。

#### 実施例1

スチレンーアクリル系樹脂	100重量部
球形度1~1.2の球形マグネット	72重量部
長軸/短軸比が6で長軸が球形マグネット径の4倍である針状マグネット	8重量部
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電剤	2重量部

を混合し、混練機にて溶融混練後、ハンマーミルにて粗粉碎した。その後ジェット粉碎機にて微粉碎した。次いで風力分級機を用いて分級し、およそ粒径が7.8~8.2μの微粉体を得た。この微粉体100重量部にコロイダルシリカ0.4重量部を添加しトナーとした。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.37と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優

像、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり15万枚まで濃度変動は±0.1と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは限られなかった。

#### 比較例1

スチレンーアクリル系樹脂	100重量部
球形度1.5の球形マグネット	72重量部
長軸/短軸比が6で長軸が球形マグネット径の4倍である針状マグネット	8重量部
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

このトナーは、針状磁性体の分散不良が発生した。得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた初期転写画像は反射画像濃度

が、1.37と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたところ、1万枚付近から画像濃度低下が生じ同時に、画像面の飛び散りの程度が悪化した。尚、3万枚付近では画像濃度は1.12であり、飛び散りの程度は許容できないレベルとなつた。

#### 比較例2

「スチレンーアクリル系樹脂 100重量部  
球形度1~1.2の球形マグネット 72重量部  
長軸/短軸比が3で長軸が球形マグ 8重量部  
ネットイト径の8倍である針状マグネット

低分子量ポリプロピレン 3重量部  
荷電制御剤 2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

このトナーは、針状磁性体の分散不良が発生した。得られたトナーを市販の複写機（商品名：

NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行つたところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.36と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性が実用上良い解像力の良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、10万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、実用上問題のない画像であった。

また、環境条件を雰囲気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.11と低く、画像面ではカブリ飛び散りの程度が許容レベルとはいひ難い状況であった。

#### 比較例3

「スチレンーアクリル系樹脂 100重量部  
球形度1~1.2の球形マグネット 72重量部  
長軸/短軸比が3で長軸が球形マグ 8重量部  
ネットイト径の4倍である針状マグネット

低分子量ポリプロピレン 3重量部  
荷電制御剤 2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行つたところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.35と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、実用上問題のない画像であった。

また、環境条件を雰囲気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.32と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性が実用上良い鮮明な画像が得られ耐久性も15万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C 10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、画像濃度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線

再現性、階調性が実用上良い画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり15万枚まで濃度変動は±0.10と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、初期画像は反射画像濃度が1.35と高く、カブリ、飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性の良い画像であったが、この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたところ、1万枚付近から画像濃度低下が発生し、3万枚付近では、画像濃度は1.14であった。また、画像上のカブリも8,500枚付近から悪化し、2万枚付近では許容レベルとはいひ難い状況に到達した。

また、耐久後のドラム上を観察したところ、トナーがフィルミングしている様子が観察された。

#### 比較例4

「スチレンーアクリル系樹脂 100重量部  
球形度1~1.2の球形マグネット 72重量部

長軸／短軸比が18で長軸が球形マグネタイト径の3倍である針状マグネタイト	8重量部
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

このトナーは磁性体の分散不良が発生した。得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン型）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.36と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を露開気温度35°C、湿度85%にしたところ、初期画像は、反射画像濃度が1.34と高くカブリ、飛び散りや中抜けのない細線再現

性、階調性に優れた優秀な画像であったが、この環境条件で耐久試験を行ったところ、1.2万枚付近から画像濃度低下が発生し、1.5万枚付近での反射画像濃度は1.14であった。また、画像上のカブリも1.3万枚付近から悪化し、1.5万枚付近では許容レベルとはいい難い状況に到達した。

#### 比較例5

スチレンーアクリル系樹脂	100重量部
球形度1～1.2の球形マグネタイト	77.6重量部
長軸／短軸比が6で長軸が球形マグネタイト径の4倍である針状マグネタイト	2.4重量部
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン型）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.36と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優

れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を露開気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.34と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も15万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、初期画像は、反射画像濃度が1.34と高く、カブリ、飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であったが、この環境条件で耐久試験を行ったところ1.3万枚付近から画像上のカブリが悪化し、1.4万枚付近では許容レベルとはいい難いレベルに到達した。また、耐久後のドラム上を観察したところトナーがドラム上にフィルミングしている様子が観察された。

#### 比較例6

スチレンーアクリル系樹脂	100重量部
球形度1～1.2の球形マグネタイト	56重量部
長軸／短軸比が6で長軸が球形マグネタイト径の4倍である針状マグネタイト	24重量部
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン型）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.34と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を露開気温度35°C、湿度85%にしたところ、初期画像は、反射画像濃度が1.32と

高くカブリ、飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であったが、この環境条件で耐久試験を行ったところ、1万枚付近から画像濃度低下が発生し、1.2万枚付近では画像濃度は1.12であった。また、画像上のカブリも8,000枚付近から悪化し、1.1万枚付近では許レベルとはいえない状況に到達した。

#### 実施例2

スチレンーアクリル系樹脂 100重量部  
球形度1.1の球形マグネット 64重量部  
長軸／短軸比が8で長軸が球形マグ 18重量部  
ネタイト径の3倍である針状マグネット  
低分子量ポリプロピレン 3重量部  
荷電制御剤 2重量部

を混合し、混練機にて溶融混練後、ハンマーミルにて粗粉砕した。その後、ジェット粉碎機にて微粉砕した。次いで風力分級機を用いて分級し、およそ粒径が5～20μmの微粉体を得た。この微粉体100重量部にコロイダルシリカ0.5重量部を添加しトナーとした。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.35と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、10万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を雰囲気温度35℃、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.34と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も15万枚まで殆ど変化なかった。次に10℃10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、画像濃度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコ

ピーしたが、やはり15万枚まで濃度変動は±0.11と実用上充分であった。

次に、10℃10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、画像濃度は1.38と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり15万枚まで濃度変動は±0.12と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは観られなかった。

#### 実施例3

スチレンーブチルメタクリレート 100重量部  
(重量比7:3) 共重合体  
球形度1～1.15の球形マグネット 76重量部  
長軸／短軸比が10で長軸が球形マグ 4重量部  
ネタイト径の4.5倍である針状マグネット  
低分子量ポリプロピレン 3重量部  
荷電制御剤 2重量部

これらに実施例2と同様の処理をして5～20μmの微粉体を得た。この微粉体100重量部にコロイダルシリカ0.4重量部を添加しトナーとした。

得られたトナーを市販のレーザービームプリンタ（商品名：レーザーショットキヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.32と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、5,000枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を雰囲気温度35℃、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.31と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も8,000枚まで殆ど変化なかった。次に10℃10%の低温低湿度において転写画像を得たとこ

る、画像濃度は1.30と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり8,000枚まで濃度変動は±0.05と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを12ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、画像濃度は1.34と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり6,000枚まで濃度変動は±0.07と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは認めなかつた。

#### 実施例4

スチレン-ブチルメタクリレート 100重量部  
(重量比7:3) 共重合体

球形度1~1.16の球形マグネット

16重量部

長軸/短軸比が8で長軸が球形マグ 12重量部  
ネットイト径の3.5倍である針状マグネット  
低分子量ポリプロピレン 3重量部  
荷電制御剤 2重量部  
これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-5540キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.35と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、4万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を露圧気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.34と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久

性も6万枚まで殆ど変化なかつた。次に10°C 10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、画像濃度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり3万枚まで濃度変動は±0.11と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、画像濃度は1.34と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり6万枚まで濃度変動は±0.10と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは認めなかつた。

#### 実施例5

スチレン-ブチルメタクリレート 100重量部

(重量比7:3) 共重合体  
球形度1~1.14の球形マグネット 56重量部  
長軸/短軸比が9で長軸が球形マグ 14重量部  
ネットイト径の2.5倍である針状マグネット  
低分子量ポリプロピレン 3重量部  
荷電制御剤 2重量部  
これらに実施例3と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販のデジタル複写機（商品名：NP-9330キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.36と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、4万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を露圧気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.34と常温常湿と殆ど変

化のない値であり、カブリや飛び放りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も5万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C 10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、画像濃度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び放りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり5万枚まで濃度変動は±0.08と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、画像濃度は1.32と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び放りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり5万枚まで濃度変動は±0.10と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは認めなかった。

また、環境条件を露圧気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.34と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び放りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も3,000枚まで殆ど変化なかった。次に10°C 10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、画像濃度は1.33と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び放りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり3,000枚まで濃度変動は±0.07と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、画像濃度は1.33と高く、飛び放りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり3,000枚まで濃度変動は±0.08と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは認め

#### 実施例6

ステレン-ブチルメタクリレート	100重量部
(重量比7:3) 共重合体	
球形度1~1.2の球形マグネット	63重量部
長軸/短軸比が12で長軸が球形マグ	7重量部
ネット直径の4.5倍である針状マグネット	
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電剤樹脂	2重量部

これらに実施例3と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販のパーソナル複写機（商品名：FC-5キヤノン型）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.36と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び放りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、2,000枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

れなかった。

#### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、高温環境下でも常温常湿同様カブリや飛び放りのない細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像を得ることができ、また15万枚の画像出し耐久にても殆ど変化なく同様の効果が得られる。

さらに、本発明の磁性トナーが低温低湿度環境下で非常に長期間放置された場合でも相変わらず良好な画像を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

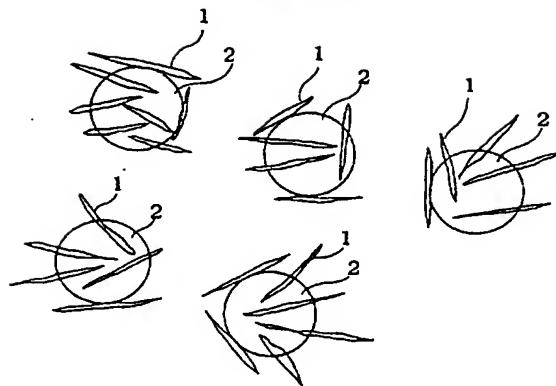
第1図は、トナーレジン中の針状磁性体と球状磁性体の分散状態を示す。

1…針状磁性体 2…球状磁性体

出願人 キヤノン株式会社

代理人 豊田善雄

第1図



1—針状磁性体

2—珠状磁性体

(溶融混練後トナー中に於ける  
針状磁性体と珠状磁性体の分散状態)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-181757

(43)Date of publication of application : 16.07.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/083

(21)Application number : 01-001332

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 09.01.1989

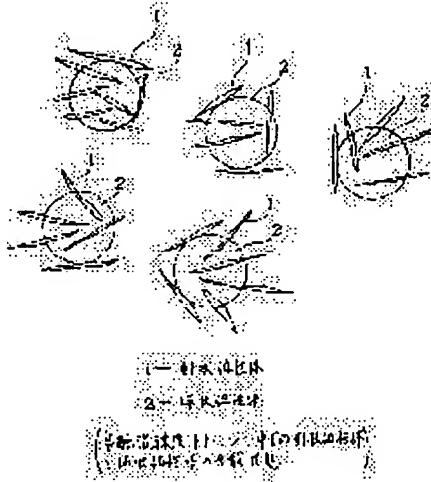
(72)Inventor : UNNO MAKOTO  
TAKAGI SEIICHI

## (54) MAGNETIC TONER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a magnetic toner good in durability and capable of forming an image superior in thin line reproducibility and gradation by specifying sphericity, a size of needles, and a weight ratio of a spherical magnetic material to a needle one in the magnetic toner composed of the spherical and needle magnetic materials.

**CONSTITUTION:** The magnetic toner is formed by incorporating the spherical magnetic material 2 having a sphericity of 1-1.2 and the needle magnetic material 1 having a longer axis to shorter axis ratio of 5:1-15:1, and a longer axis to the diameter of the material 2 of  $\leq 5:1$ , in a weight ratio of the material 2 to the material 1 of 95/5-75/25, thus permitting dispersion of the magnetic materials to be improved and uniformized, and a distribution of an electric charge amount of the toner to be reduced in dispersion. On the other hand, if the sphericity of the material 2 is over 1.2, the dispersion of the material 2 is worsened, and image quality is deteriorated, and if the longer axis to shorter axis ratio of the material 1 is below 5, image quality varies under an environment of low humidity, and if over 15, image density deteriorates under an environment of high humidity, thus permitting a sharp obtained under high humidity and durability under low humidity to be enhanced.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-181757

⑬ Int. Cl. 5

G 03 G 9/083

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月16日

7144-2H G 03 G 9/08

101

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 磁性トナー

⑯ 特 願 平1-1332

⑯ 出 願 平1(1989)1月9日

⑰ 発明者 海野 真 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑰ 発明者 高木 誠一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑰ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑰ 代理人 弁理士 豊田 善雄

## 明細書

## 1. 発明の名称

磁性トナー

## 2. 特許請求の範囲

少なくとも樹脂、磁性体を主体とする磁性トナーにおいて、磁性体として球形度1~1.2の球形磁性体と長軸/短軸比が5~15で長軸が球形磁性体の径の5倍以下である針状磁性体とを重量比で95対5~75対25含有することを特徴とする磁性トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真、静电記録、静电印刷などにおける静电荷像を現像するための磁性トナーに関する。

## 【従来の技術】

従来電子写真法としては米国特許第2,297,891号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く、多数の

方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、必要に応じて、紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力等により定着し、複写物を得るものである。

前述潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2,818,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2,221,778号明細書に記載されている粉末雲法及びファーブラシ現像法、液体現像法等多様の現像法が知られている。これらの現像法に於て、特にトナー及びキャリアを主体とする現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法などが広く実用化されている。これらの方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが反面キャリアの劣化、トナーとキャリアの混合比の変動という2成分現像剤にまつわる共通の欠点を有する。

かかる欠点を回避するため、トナーのみよりな

る一成分現像剤を用いる現像方法が各種提案されているが、中でも磁性を有するトナー粒子より成る現像剤を用いる方法にすぐれたものが多い。

米国特許第3,909,258号明細書には電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性現像剤を支持し、これを静電像に接触せしめ現像するものである。この際、現像部においてトナー粒子により記録体表面とスリーブ表面の間に導電路が形成され、この導電路を経てスリーブよりトナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部との間のクーロン力によりトナー粒子が画像部に付着し現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避したすぐれた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、現像した画像を記録体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写する事が困難であるという欠点を有している。

静電的に転写をする事が可能な高抵抗の磁性ト

ナーを用いる現像方法として特開昭52-94140号にはトナー粒子の誘電分極を利用した現像方法が示されている。しかし、かかる方法は本質的に現像速度が遅く、現像画の濃度が十分に得られない等の欠点を有しており実用上困難である。

高抵抗の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、トナー粒子相互の摩擦、トナー粒子とスリーブ等との摩擦等によりトナー粒子を摩擦帶電し、これを静電像保持部材に接触して現像する方法が知られている。しかしこれらの方法は、トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帶電が不充分になり易い、帶電したトナー粒子はスリーブとの間のクーロン力が強まりスリーブ上で凝集し易い、等の欠点を有しており実用上困難であった。

ところが、特開昭54-43027号に於いて、上述の欠点を除去した新規な現像方法が提案された。これはスリーブ上に磁性トナーを極薄に塗布し、これを摩擦帶電し、次いでこれを磁界の作用の下で静電像に極めて近接し、かつ接触する事なく対向

させ、現像するものである。この方法によれば、スリーブとトナーの接触する機会を増し、充分な摩擦帶電を可能にした事、磁力によってトナーを支持し、かつ磁石とトナーを相対的に移動させる事によりトナー粒子相互の凝集をとくとともにスリーブを充分に摩擦せしめている事、トナーを磁力によって支持し又これを静電像に接する事なく対向させて現像する事により地カブリを防止している事等によって優れた画像が得られるものである。

このような現像方式に使われる磁性トナーには、磁性体が20~70wt%含有されており、その性能がトナーの性能に大きく反映される。

複写機自体も従来のアナログ式に変わり、デジタル複写を用いたものとなり、そのため複写が今までになく微細に書かれるようになった。このような微細な複写に充分追従していくトナーは、高解像の現像能力を有することが必要である。さらに複写機はより高速化へと進んでいるため、それに伴いトナーには、高解像、高速現像、高耐久な

などを満足する性質が要求されてきている。

プリンターにこのような現像方式を用いた場合も、同様の高度の性能要求があるが、高耐久性という面ではコンピューターのアウトプットとして用いられるため、出力頻度が高く、耐久性能は複写機以上に厳しいものがある。

また、画像は、単に黒いというだけでは不充分となってきている。複写機の場合は、特に写真も忠実に再現する（すなわち中間調の再現）ことが要求され、またデジタル複写方式では中間調を線の密度の違いで表現するため、常に線の太さが同じでないと中間調を同じように表現できず問題となっている。このような階調性の再現も特にデジタル複写方式のプリンターでは高度に要求され、耐久の初期と終わりで常に安定した同じ中間調を出力することは、従来の磁性体を用いるトナーでは充分なし得ていない。かかる問題点を解決するためにトナーの粒径を小粒径化することが試みられている。これによれば、確かに、高解像性と細線再現性、ベタ黒高画像濃度等をある程度同時に

満足できるようになるが、従来の磁性体では耐久による中間調の安定性、細銀再現の安定性等充分とは言いがたく、また粒径効果のためトナーがチャージアップし易く、さらに、致り込まれた磁性体が耐久中に遊離する場合もあり、このため特に高湿下で過度が低下する等の弊害がある。また、低温環境下に長期間放置された後、耐久を重ねるとドラム上にトナーがフィルミングを起こし易いという弊害もある。

そこで、磁性体の研究、改良が種々検討されている。特開昭55-138752に強磁性粉末材料として長径が0.05~2μmの範囲にある針状の強磁性粉末を10~70wt%含有し、かつ磁気的方向性を有することを特徴とする磁性トナーが提案されている。

このように針状の磁性体を単独に用いたトナーは、電気抵抗がかなり低くなるため、上記の絶縁性磁性トナーを用いた特に伝写性の優れた現像方式には不向きであり、又分散性もかなり悪い傾向である。

るいは正八面体)の磁性体と比べて一般に電気抵抗が高い傾向であり、キューピック形状の磁性体と混合して用いても、特に低温環境下でパソコン用写真のように非常に長期間放置された場合、帶電量が直正でなくなる可能性がある。特に細銀再現性、階調性を改善するためトナーの粒径を小さくした場合、トナーの帶電量が粒径効果のため増加するので、さらに好ましくなくなる。

特に球形磁性体はその形状から磁気特性の残留磁化が小さいため、磁気吸収力が小さくなる。

よって細銀再現性、階調性等の向上は期待できるが、かかる問題を解決することはできない。

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、以上述べたような問題点を解決する磁性トナーを提供することにある。

すなわち、高湿環境下でも安定して伝写し、良好な画像の得られる磁性トナーを提供するものである。

また、特に細銀再現性、階調性の優れた磁性トナーを提供するものである。

今日、一般にはキューピック形状(正八面体)の磁性体を用いることが行われている。しかしながら、キューピック形状の磁性体を単純に用いたのでは搬送性等やや問題となる場合があり、その改良にいくつかの提案がなされている。

特開昭56-137357には針状品及び立方晶磁性粉を含有させることを特徴とする磁性トナーが提案されている。

これは、搬送性、搅拌性は良くなるが、高温環境では伝写しにくく、また画質特に細銀再現性等はトナーの磁気吸収力が強いため良い方向ではないと考えられる。これに対し、特開昭59-64852では球状もしくは丸味を帯びた平均粒子径0.05~2.0μmのマグネタイトまたはフェライトを全磁性体の20wt%以上含有する磁性体を用いた磁性トナーが提案されている。

この場合、感光体のクリーニングによる傷が減少またはなくなり、流動性が向上し、トナーの搬送性や現像性が向上するとしている。しかしながら、球形の磁性体はキューピック形状(立方晶あ

るいは正八面体)の磁性体と比べて一般に電気抵抗が高い傾向であり、キューピック形状の磁性体と混合して用いても、特に低温環境下でパソコン用写真のように非常に長期間放置された場合でも良好な画像の得られる磁性トナーを提供するものである。

また、粒径の小さいトナーでも低温環境下で非常に長期間放置し、耐久をした場合でも、安定した良好な画像の得られる磁性トナーを提供することである。

#### 【課題を解決するための手段及び作用】

すなわち、本発明の特徴とするところは、球形度1~1.2の球形磁性体と長軸/短軸比が5~15で長軸が球形磁性体の径の5倍以下である針状磁性体とを重量比で95対5~75対25含有する磁性トナーを提供することである。

ここでいう球形度及び長軸/短軸比は磁性体の1万倍の透過型電子顕微鏡写真を4倍に引き伸し4万倍としたものを直接測定した250個の値の平均値で示す。かかる球形磁性体と針状磁性体を混合しトナーに分散すると、両方の良い性能のみが発現すると同時に、トナーの感光体ドラム上での耐フィルミング性が、従来に比べて格段に向上す

ることが明らかになった。また、さらなる高解像の現像能力をトナーに付与させるためトナーの粒径を従来に比べて小粒径化させた場合、その粒径効果から特に低温環境下においてトナーがチャージアップし易い弊害があるが、本発明のように球状磁性体と針状磁性体を併用すると、この問題についても良好な結果を得ることができる。その原因は明確ではないが、両磁性体の併用により、電気抵抗の適正化及び針状磁性体の分散が関係していると考えられる。

つまり、球形の磁性体と針状の磁性体を混合すると図1のよう球形磁性体のまわりに適度に針状磁性体が付着し、針状磁性体の凝集がほぐされたような形となり、分散性の良い球形磁性体に連れてトナーレジン中に均一に分散されるためと考えられる。ところが、球形磁性体の替わりにキューピック形状の磁性体を用いるとキューピック形状の面の部分に針状磁性体が強く付着しトナーレジン中へ分散した時にその分散性が、球形磁性体の時に比べて良くならない。

と、針状磁性体の分散が悪く、画像出し耐久において画質の低下を招く。

また、針状磁性体の長軸／短軸比が5を下まわると、低温環境下での長期放置において、画像濃度が低下したり、画質（カブリ等）が変動したりする。一方、これが15を越えると高温下において画像濃度の低下等を招く。

また、針状磁性体の長軸が球状磁性体の径の5倍を越えると針状磁性体の分散が悪くなり、高温、低温環境でそれぞれ画像濃度低下やカブリ等の問題が出てくる。さらに、球形と針状の重量比が85対5を越えると低温環境下での効果が小さくなり、75対25を下まわると、高温環境下で問題となる。

一方、トナーの接着樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのステレン及びその置換体の単重合体；ステレン-p-クロルスチレン共重合体、ステレン-ブロビレン共重合体、ステレン-ビニルトルエン共重合体、ステレン-ビニルナフタリン共重合体、

それは、球形磁性体は針状磁性体が付着しても面ではなく点で付着するため離れ易く針状磁性体の分散そのものを邪魔することができないためと考えられる。

従って球状磁性体による場合、トナーレジン中の磁性体の分散状態が格段に向上することで、トナー粒子1個1個に含有される磁性体量が均質化し、トナーの帶電量分布のバラツキが少なくなる。

よって、トナーを小粒径化させたときの低温下でのトナーのチャージアップの問題が解決できるものと考えられる。

また、トナー中の磁性体の分散状態は、球形磁性体のまわりに針状磁性体が付着するように分散しているので、トナー表面上には針状磁性体の先端がつき出したように存在すると想像され、これがドラム表面上に穂やかな研磨作用を及ぼすこととなり、トナーの耐フィルミング性が向上するものと考えられる。

ここで、球状磁性体の球形度が1.2を越える

ステレン-アクリル酸メチル共重合体、ステレン-アクリル酸エチル共重合体、ステレン-アクリル酸ブチル共重合体、ステレン-アクリル酸オクチル共重合体、ステレン-メタクリル酸メチル共重合体、ステレン-メタクリル酸エチル共重合体、ステレン-メタクリル酸ブチル共重合体、ステレン-αクロルメタクリル酸メチル共重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-ビニルメチルエーテル共重合体、ステレン-ビニルエチルエーテル共重合体、ステレン-ビニルメチルケトン共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-イソブレン共重合体、ステレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、ステレン-マレイン酸共重合体、ステレン-マレイン酸エステル共重合体などのステレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリブロビレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアマイト、ポリアクリル酸樹

脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩基化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独成りは混合して使用できる。

また、本発明のトナーにおいては、荷電剤、環状防止などの目的のために、カーボンプラック、ニグロシン、金属鉛塩、コロイド状シリカ粉末、フッ素系樹脂粉末などを添加せしめても良い。

本発明のトナーは色々の現像法に適用できる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3,909,258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42141号公報、同55-18656号公報などに記載された方法、ファーブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション法などがある。

#### 【実施例】

れ、保険力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を昇温気温35°C、湿度85%にしたところ、画像密度は1.38と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も15万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、画像密度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり15万枚まで密度変動は±0.1と実用上充分であった。

次に、10°C10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、画像密度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現

以下に、本発明による実施例及び比較例を記す。

#### 実施例1

スチレン-アクリル系樹脂	100重量部
球形度1~1.2の球形マグネット	72重量部
長軸/短軸比が6で長軸が球形マグネット	8重量部
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電剤	2重量部

を混合し、混練機にて熔融混練後、ハンマーミルにて粗粉砕した。その後ジェット粉砕機にて微粉砕した。次いで風力分級機を用いて分級し、およそ粒径が7.8~9.2μの微粉体を得た。この微粉体100重量部にコロイダルシリカ0.4重量部を添加しトナーとした。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン型）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像密度が、1.37と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優

速、転写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり15万枚まで密度変動は±0.1と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは成られなかった。

#### 比較例1

スチレン-アクリル系樹脂	100重量部
球形度1.5の球形マグネット	72重量部
長軸/短軸比が6で長軸が球形マグネット	8重量部
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

このトナーは、針状磁性体の分散不良が発生した。得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン型）に適用して画像出しを行ったところ、得られた初期転写画像は反射画像密度

が、1.37と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたところ、1万枚付近から画像濃度低下が生じ同時に、画像面の飛び散りの程度が悪化した。尚、3万枚付近では画像濃度は1.12であり、飛び散りの程度は許容できないレベルとなつた。

#### 比較例2

「ステレンーアクリル系樹脂	100重量部
球形度1~1.2の球形マグネット	72重量部
長軸/短軸比が3で長軸が球形マグ	8重量部
ネット直径の8倍である針状マグネット	
低分子量ポリブロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

このトナーは、針状磁性体の分散不良が発生した。得られたトナーを市販の複写機（商品名：

NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行つたところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.36と充分高く、カブリも全くなく、細線再現性、階調性が実用上良い解像力の良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、10万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、実用上問題のない画像であった。

また、環境条件を昇温気温35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.11と低く、画像面ではカブリ飛び散りの程度が許容レベルとはいい難い状況であった。

#### 比較例3

「ステレンーアクリル系樹脂	100重量部
球形度1~1.2の球形マグネット	72重量部
長軸/短軸比が3で長軸が球形マグ	8重量部
ネット直径の4倍である針状マグネット	
低分子量ポリブロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行つたところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.35と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、実用上問題のない画像であった。

また、環境条件を昇温気温35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.32と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性が実用上良い鮮明な画像が得られ耐久性も15万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C 10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、画像濃度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細線

再現性、階調性が実用上良い画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり15万枚まで濃度変動は±0.10と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、初期画像は反射画像濃度が1.35と高く、カブリ、飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性の良い画像であったが、この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたところ、1万枚付近から画像濃度低下が発生し、3万枚付近では、画像濃度は1.14であった。また、画像上のカブリも8,500枚付近から悪化し、2万枚付近では許容レベルとはいい難い状況に到達した。

また、耐久後のドラム上を観察したところ、トナーがフィルミングしている様子が観察された。

#### 比較例4

「ステレンーアクリル系樹脂	100重量部
球形度1~1.2の球形マグネット	72重量部

長軸／短軸比が18で長軸が球形マグ	8重量部
ネタイト径の3倍である針状マグネタイト	
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

このトナーは磁性体の分散不良が発生した。得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.38と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を雰囲気温度35°C、湿度85%にしたところ、初期画像は、反射画像濃度が1.34と高くカブリ、飛び散りや中抜けのない細線再現

性、階調性に優れた優秀な画像であったが、この環境条件で耐久試験を行ったところ、1.2万枚付近から画像濃度低下が発生し、1.5万枚付近での反射画像濃度は1.14であった。また、画像上のカブリも1.3万枚付近から悪化し、1.5万枚付近では許容レベルとはいい難い状況に到達した。

#### 比較例5

スチレンーアクリル系樹脂	100重量部
球形度1～1.2の球形マグネタイト	77.6重量部
長軸／短軸比が6で長軸が球形マグ	2.4重量部
ネタイト径の4倍である針状マグネタイト	
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.38と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優

れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を雰囲気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像濃度は1.34と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も15万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、初期画像は、反射画像濃度が1.34と高く、カブリ、飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であったが、この環境条件で耐久試験を行ったところ1.3万枚付近から画像上のカブリが悪化し、1.4万枚付近では許容レベルとはいい難いレベルに到達した。また、耐久後のドラム上を観察したところトナーがドラム上にフィルミングしている様子が観察された。

#### 比較例6

スチレンーアクリル系樹脂	100重量部
球形度1～1.2の球形マグネタイト	56重量部
長軸／短軸比が6で長軸が球形マグ	24重量部
ネタイト径の4倍である針状マグネタイト	
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像濃度が、1.34と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、15万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を雰囲気温度35°C、湿度85%にしたところ、初期画像は、反射画像濃度が1.32と

高くカブリ、飛び散りや中抜けのない細緻再現性、階調性に優れた優秀な画像であったが、この環境条件で耐久試験を行ったところ、1万枚付近から画像密度低下が発生し、1.2万枚付近では画像密度は1.12であった。また、画像上のカブリも8,000枚付近から悪化し、1.1万枚付近では許容レベルとはいい難い状況に到達した。

#### 実施例2

ステレン-アクリル系樹脂	100重量部
球形度1.1の球形マグネット	64重量部
長軸/短軸比が8で長軸が球形マグネット径の3倍である針状マグネット	18重量部
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

を混合し、混放板にて溶融混放後、ハンマーミルにて粗粉碎した。その後、ジェット粉碎機にて微粉碎した。次いで風力分級板を用いて分級し、およそ粒径が5~20μmの微粉体を得た。この微粉体100重量部にコロイダルシリカ0.5重量部を添加しトナーとした。

得られたトナーを市販の複写板（商品名：HP-8580キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた複写画像は反射画像密度が、1.35と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細緻再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して複写画像を作成し、耐久性を調べたが、10万枚後の複写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を昇温気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像密度は1.34と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細緻再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も15万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C 10%の低温低湿度において複写画像を得たところ、画像密度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、複写され飛び散りや中抜けのない細緻再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコ

ピーしたが、やはり15万枚まで密度変動は±0.11と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に複写画像を得たところ、画像密度は1.38と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、複写され飛び散りや中抜けのない細緻再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり15万枚まで密度変動は±0.12と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは認めなかった。

#### 実施例3

ステレン-ブチルメタクリレート	100重量部
(重量比7:3) 共重合体	
球形度1~1.15の球形マグネット	76重量部
長軸/短軸比が10で長軸が球形マグネット径の4.5倍である針状マグネット	4重量部
低分子量ポリプロピレン	3重量部
荷電制御剤	2重量部

これらに実施例2と同様の処理をして5~20μmの微粉体を得た。この微粉体100重量部にコロイダルシリカ0.4重量部を添加しトナーとした。

得られたトナーを市販のレーザービームプリンタ（商品名：レーザーショットキヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた複写画像は反射画像密度が、1.32と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細緻再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して複写画像を作成し、耐久性を調べたが、5,000枚後の複写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を昇温気温度35°C、湿度85%にしたところ、画像密度は1.31と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細緻再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も8,000枚まで殆ど変化なかった。次に10°C 10%の低温低湿度において複写画像を得たとこ

る、画像密度は1.30と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細緻再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり6,000枚まで密度変動は±0.05と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを12ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、画像密度は1.34と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細緻再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり8,000枚まで密度変動は±0.07と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは認められなかった。

#### 実施例4

「ステレン-ブチルメタクリレート 100重量部  
(重量比7:3) 共重合体  
球形度1~1.18の球形マグネット 88重量部

長軸/短軸比が8で長軸が球形マグ 12重量部  
ネットイト径の3.5倍である針状マグネット  
低分子量ポリプロピレン 3重量部  
荷電制御剤 2重量部

これらに実施例1と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販の複写機（商品名：NP-5540キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像密度が、1.35と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細緻再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、4万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を昇温気温35°C、湿度85%にしたところ、画像密度は1.34と常温常温と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細緻再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久

性も6万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C 10%の低温低湿度において転写画像を得たところ、画像密度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細緻再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり3万枚まで密度変動は±0.11と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に転写画像を得たところ、画像密度は1.34と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、転写され飛び散りや中抜けのない細緻再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり6万枚まで密度変動は±0.10と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは認められなかった。

#### 実施例5

「ステレン-ブチルメタクリレート 100重量部

球形度1~1.14の球形マグネット 56重量部  
長軸/短軸比が9で長軸が球形マグ 14重量部  
ネットイト径の2.5倍である針状マグネット  
低分子量ポリプロピレン 3重量部  
荷電制御剤 2重量部

これらに実施例3と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販のデジタル複写機（商品名：NP-9330キヤノン製）に適用して画像出しを行ったところ、得られた転写画像は反射画像密度が、1.38と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細緻再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して転写画像を作成し、耐久性を調べたが、4万枚後の転写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

また、環境条件を昇温気温35°C、湿度85%にしたところ、画像密度は1.34と常温常温と殆ど変

化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も5万枚まで殆ど変化なかった。次に10°C 10%の低温低湿度において伝写画像を得たところ、画像密度は1.35と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、伝写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり5万枚まで密度変動は±0.08と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に伝写画像を得たところ、画像密度は1.32と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、伝写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり5万枚まで密度変動は±0.10と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは認められなかった。

また、環境条件を芽西気温35°C、湿度85%にしたところ、画像密度は1.36と常温常湿と殆ど変化のない値であり、カブリや飛び散りもなく細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像が得られ耐久性も3,000枚まで殆ど変化なかった。次に10°C 10%の低温低湿度において伝写画像を得たところ、画像密度は1.33と高く、ベタ黒も極めて滑らかに現像、伝写され飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり3,000枚まで密度変動は±0.07と実用上充分であった。

次に、10°C 10%の低温低湿度において、トナーを4ヶ月間放置後に伝写画像を得たところ、画像密度は1.33と高く、飛び散りや中抜けのない細線再現性、階調性に優れた優秀な画像であった。この環境条件で耐久試験を行い、連続、及び間けつでコピーしたが、やはり3,000枚まで密度変動は±0.08と実用上充分であった。

また、ドラム上にトナーのフィルミングは認められなかった。

#### 実施例6

ステレン-ブチルメタクリレート	100重量部
(重量比7:3) 共重合体	
球形度1~1.2の球形マグネット	63重量部
長軸/短軸比が12で長軸が球形マグ	7重量部
ネットイト径の4.5倍である針状マグネット	
低分子量ポリブロビレン	3重量部
荷電抑制剤	2重量部

これらに実施例3と同様の処理をしてトナーを得た。

得られたトナーを市販のパーソナル複写機（商品名：FC-5キヤノン型）に適用して画像出しを行ったところ、得られた伝写画像は反射画像密度が、1.36と充分高く、カブリも全くなく、画像周辺のトナー飛び散りがなく、細線再現性、階調性に優れ、解像力の高い良好な画像が得られた。

上記現像剤を用いて連続して伝写画像を作成し、耐久性を調べたが、2,000枚後の伝写画像も初期の画像と比較して、全くそん色のない画像であった。

れなかった。

#### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、高湿環境下でも常温常湿同様カブリや飛び散りのない細線再現性、階調性に優れた鮮明な画像を得ることができ、また15万枚の画像出し耐久にても殆ど変化なく同様の効果が得られる。

さらに、本発明の磁性トナーが低温低湿環境下で非常に長期間放置された場合でも相変わらず良好な画像を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

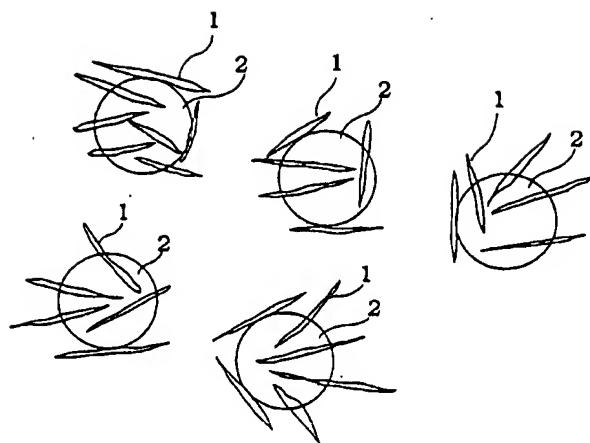
第1図は、トナーレジン中の針状磁性体と球状磁性体の分散状態を示す。

1…針状磁性体                                   2…球状磁性体

出願人 キヤノン株式会社

代理人 田 善 雄

第1図



1—針状磁性体

2—球状磁性体

(溶融混練後、トナーレジン中の針状磁性体  
と球状磁性体の分散状態)

PTO 03-2874

Japanese Kokai Patent Application  
No. Hei 2[1990]-181757

MAGNETIC TONER

Makoto Umino and Seiichi Takagi

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. APRIL 2003  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 2[1990]-181757

Int. Cl. <sup>5</sup> :	C 03 G 9/083 C 03 G 9/08
Sequence No. for Office Use:	7144-2H
Filing No.:	Hei 1[1989]-1332
Filing Date:	January 9, 1989
Publication Date:	July 16, 1990
No. of Claims:	1 (Total of 11 pages)
Examination Request:	Not filed

MAGNETIC TONER

[Jisei tona]

Inventors: Makoto Umino and Seiichi Takagi

Applicant: Canon Inc.

[There are no amendments to this patent.]

Claim

/1\*

A type of magnetic toner characterized by the fact that the magnetic toner is mainly composed of resin and magnetic grains, and the magnetic grains include spherical magnetic grains with spheroidicity in the range of 1-1.2 and acicular magnetic grains with major diameter/minor diameter ratio in the range of 5-15 and with the major diameter 5 or less fold the diameter of said spherical magnetic grains, with their ratio by weight in the range of 95:5 - 75:25.

---

[Editor's note: numbers in the right margin represent pagination in the original foreign language text.]

## Detailed explanation of the invention

### Industrial application field

The present invention pertains to a type of magnetic toner for development of electrostatic images in electrophotography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc.

### Prior art

In conventional electrophotography, there are many methods, such as those described in US Patent No. 2,297,691, Japanese Kokoku Patent Application Nos. Sho 42[1967]-23910 and Sho 43[1968]-24748, etc. Usually, a photoconductive substance is used to form an electric latent image on a photosensitive paper using various methods. As needed, the toner image is transferred to paper or other transfer material, followed by fixing under heating or pressing to form a copy.

There are various methods for development to make the electrostatic latent images visible by means of a toner. Examples of the development methods include the magnetic brush method described in US Patent No. 2,874,063, the cascade development method described in US Patent No. 2,618,552, the powder clouding method described in US Patent No. 2,221,776, as well as the fur brush development method, liquid development method, etc. Among these development methods, especially the magnetic brush method, cascade method, liquid development method, etc. that make use of a developing agent mainly made of toner and carrier are in wide practical application. All of these methods are excellent methods that can provide high-quality images with a relatively high stability. On the other hand, they all have a common disadvantage for two-component developing agents, that is, degradation in the carrier and variation in the mixing ratio of toner to carrier.

In order to solve the aforementioned problem, many development methods using a one-component developing agent made of toner alone have been proposed. Among them, there are many effective methods that make use of a developing agent made of magnetic toner grains.

US Patent No. 3,909,258 proposed a method of development using a magnetic toner having electroconductivity. In this method, an electroconductive magnetic developing agent is supported on a cylindrical electroconductive sleeve with a magnetic property, and said developing agent is brought in contact with the electrostatic image for development. In this case, toner grains in the development portion form an electroconductive path between the surface of the recording body and the surface of the sleeve. An electric charge is guided through this electroconductive path from the sleeve to the toner grains, and under the coulomb force with the image portion of the electrostatic image, toner grains are attached to the image portion for development. This development method using said electroconductive magnetic toner can avoid the aforementioned problems pertaining to the conventional two-component development

method, and it is an effective method. On the other hand, however, because the toner is electroconductive, it is hard to perform electrostatic transfer of the developed image from the recording body to a plain paper sheet or other final support.

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 52[1977]-94140 described a development method using dielectric polarization of toner grains as a development method using a high-resistance magnetic toner that enables electrostatic transfer. However, in this method, the development speed is substantially low, and it is impossible to obtain a sufficient density for the developed image. Due to these disadvantages, it is hard to adopt this method in practical application.

There are other development methods using high-resistance magnetic toners. In some of these methods, mutual friction among toner grains, friction between toner grains and sleeve, etc. triboelectrify the toner grains, which then make contact using the electrostatic image holding method for development. However, in these methods, when the number of rounds of friction between the toner grains and the friction member is small, the triboelectrification becomes insufficient. Also, as there is a high coulomb force between the charged toner grains and the sleeve, the toner grains are prone to aggregation on the sleeve. Due to these disadvantages, these methods can hardly be adopted in practical application.

In order to solve the aforementioned problems, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 54[1979]-43027 described a novel development method. In this method, a very thin layer of a magnetic toner is coated on a sleeve, followed by triboelectrification. Then, under action of a magnetic field, if the toner/sleeve is brought to very near the electrostatic image. As a result, development is realized while they are set facing each other without [actual] contact. In this method, the chance of contact between the sleeve and toner is increased, and sufficient triboelectrification can be realized. As the toner is supported with a magnetic force, and the magnet and toner are driven relative movement with respect to each other, aggregation of toner grains is avoided, and at the same time, there is sufficient friction with sleeve. In addition, the toner is supported with a magnetic force, and it is set facing the electrostatic image without making contact for development, it is possible to prevent background fog. As a result, high-quality images can be formed.

The magnetic toner used in said development system contains 20-70 wt% magnetic grains. The performance of the toner depends significantly on the properties of the magnetic grains.

As far as copiers are concerned, instead of the conventional analog type, digital type using digital latent images have been developed. Consequently, the latent images become finer than the prior art. In order to evaluate the fine latent image well, the toner has to have a high resolution development. In addition, as the copying speed of copiers is on the rise, there is also a

demand on the properties of the toner to realize higher resolution, higher development speed, and higher durability.

When said development system is adopted for printers, there is the same demand on high performance. As far as the high durability is concerned, as it is used as an output means of computers, the output frequency and durability should be even higher than those required on copiers.

Also, the image cannot be simply black. For a copier, it is especially required that high-fidelity reproduction of photographic pictures (that is, reproduction of middle tones) be realized. In a digital latent image system, as the middle tone is represented by means of difference in the line density, if the size of lines is not kept constant, it is impossible to display the middle tone steadily. This is a problem. Especially, for printers of digital latent image system, there is a high demand on reproduction of gradation. However, the requirement on output of the same middle tone steadily from start to end with a high durability cannot be well realized for a toner using the conventional magnetic grains. In order to solve this problem, tests have been performed on reducing the size of the toner grains. However, in this method, although it is possible to realize a high resolution, a fine-line reproducibility, and a high solid density for images at the same time, for the conventional magnetic grains, it is hard to meet the demand on consistent middle tones, high stability of fine-line reproduction, etc. Also, due to the grain size effect, the toner is prone to charge-up, and the kneaded magnetic grains may become separated during an extended operation. Consequently, density decreases at a high humidity. This is undesirable. Also, after storage in a low-humidity environment for a long period of time, in addition to the problem pertaining to durability, the toner is prone to filming on the drum. This is also undesirable.

Extensive studies have been made on improvement of magnetic grains. Japanese Kokai Patent Application No. Sho 55[1980]-138752 described a type of magnetic toner characterized by the fact that it contains 10-70 wt% of acicular ferromagnetic powder with major diameter in the range of 0.05-2  $\mu\text{m}$  as a ferromagnetic powder material, and it has magnetic orientation property.

However, when said acicular magnetic grains are used alone in preparing the toner, the electrical resistance decreases significantly. Consequently, said insulating magnetic toner is inappropriate for development systems requiring excellent transfer property, and it also has a significant tendency of degradation in dispersion property.

At present, magnetic grains in cubic shape (regular octahedron shape) are in use. However, when cubic magnetic grains alone are used, problems arise with respect to transportability, etc. Consequently, several schemes for improvement have been proposed.

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 58[1983]-137357 described a type of middle tone characterized by the fact that it contains acicular crystal magnetic powder and cubic crystal magnetic powder.

However, in this method, although the transporting property and agitation property are good, transfer in high-humidity environment is difficult, and as far as the image quality, especially fine line reproducibility, etc., are concerned, because the toner has strong magnetic aggregating property, the performance is not particularly good. On the other hand, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 59[1984]-64852 described a type of middle tone using magnetic grains containing spherical or round-like grains of magnetite or ferrite with an average grain size in the range of 0.05-2.0  $\mu\text{m}$  in an amount of 20 wt% of more with respect to the total magnetic grains.

In this case, it is possible to alleviate or prevent scratches of the photoreceptor due to cleaning, to improve fluidity, and to improve the toner transportability and development property. However, spherical magnetic grains tend to have a higher electrical resistance than that of the cubic (regular octahedron shape) magnetic grains. Even when they are mixed with cubic magnetic grains for use, after storage in a low-humidity environment for a very long period of time, typical for personal copiers, etc., the charging amount may become inappropriate. In particular, when the toner grain size is reduced for improving the fine-line reproducibility and gradation, due to the grain size effect, the charging amount of the toner becomes larger, and this is even more undesirable.

For spherical magnetic grains especially, due to their shape, the residual magnetization is small, so that the magnetic aggregation becomes lower.

Consequently, it is impossible to improve the fine-line reproducibility, gradation, etc. as desired.

#### Problems to be solved by the invention

The purpose of this invention is to provide a type of middle tone free of the aforementioned problems.

That is, this invention provides a type of middle tone that has high stability in transfer to form good images in a high-humidity environment.

Also, this invention provides a type of middle tone with excellent fine-line reproducibility and gradation.

In addition, this invention provides a type of middle tone that can form excellent images even after it has been stored for a very long period of time in a low-humidity environment.

Also, this invention provides a type of magnetic toner that can form good images with a high stability even when the toner has a small grain size and the toner is stored for a long period of time.

#### Means to solve the problem and operation

That is, this invention provides a type of magnetic toner characterized by the fact that the magnetic toner is mainly composed of resin and magnetic grains, and the magnetic grains include spherical magnetic grains with spheroidicity in the range of 1-1.2 and acicular magnetic grains with major diameter/minor diameter ratio in the range of 5-15 and with the major diameter 5 or less fold the diameter of said spherical magnetic grains, with their ratio by weight in the range of 95:5 - 75:25.

Here, the spheroidicity and the major diameter/minor diameter ratio refer to the average values for 250 values obtained by direct measurement for the x40,000 images of the magnetic grains prepared by x4 magnification of x10,000 photographic pictures on a transmissive electron microscope. When said spherical magnetic grains and acicular magnetic grains are mixed and the mixture is dispersed in a toner, the good properties of both magnetic grains can be displayed, and, at the same time, the filming resistance of the toner on the photoreceptor drum is significantly improved that that in the prior art. Usually, when grain size of the toner is reduced so as to having an even higher resolution for the development power of the toner, due to the grain size effect, the toner is prone to charge-up, especially in a low-humidity environment. However, when spherical magnetic grains and acicular magnetic grains are mixed in use in this invention, this problem can be solved, and good results can be obtained. Although the reason is not yet clear, it is believed that as the two types of magnetic grains are used together, it is possible to realize appropriate electrical resistance and to improve dispersion of the acicular magnetic grains.

That is, when spherical magnetic grains and acicular magnetic grains are mixed with each other, as shown in Figure 1, an appropriate amount of acicular magnetic grains are attached on the periphery of each spherical magnetic grain, so that aggregation of the acicular magnetic grains can be prevented, and as they are associated with the spherical magnetic grains that have a good dispersion property, they can be dispersed uniformly in the toner resin. However, when cubic magnetic grains are used in place of spherical magnetic grains, as the acicular magnetic grains are significantly attached on the face portions of the cubic shape, when dispersion in toner resin is carried out, the dispersion property is poorer than that when spherical magnetic grains are used.

It is believed that for spherical magnetic grains, as there is no face where more acicular magnetic grains are attached, they do not hamper dispersion of the acicular magnetic grains.

Consequently, when spherical magnetic grains are used, dispersion of the magnetic grains in the toner resin is significantly improved. Consequently, the toner grains are individually distributed, the amount of the magnetic grains is homogeneous in distribution, and there is little dispersion in the charge amount distribution of the toner.

Consequently, it is possible to solve the problem of charge-up of toner in a low-humidity environment when toner with smaller grain size is used.

Also, as far as the dispersion state of magnetic grains in the toner is concerned, the acicular magnetic grains are attached on the periphery of spherical magnetic grains in dispersion. Consequently, it is believed that tips of the acicular magnetic grains protrude on the toner surface. This has a mild polishing function on the surface of the drum, and it can improve the filming resistance of the toner.

In this case, when the spheroidicity of the spherical magnetic grains is larger than 1.2, dispersion of the acicular magnetic grains degrades, and the image quality degrades in the image printing durability [test].

Also, if the major diameter/minor diameter ratio of the acicular magnetic grains is smaller than 5, when the toner is stored in a low-humidity environment for a long period of time, the image density decreases, and the image quality varies (fog, etc. take place). On the other hand, when the major diameter/minor diameter ratio is larger than 15, the image density decreases in a high-humidity environment.

Also, when the major diameter of the acicular magnetic grains is more than 5 fold the diameter of the spherical magnetic grains, dispersion of the acicular magnetic grains degrades, and a decrease in image density, fog, and other problems arise in a high-humidity or low-humidity environment. In addition, when the ratio by weight of the spherical magnetic grains to acicular magnetic grains is over 95:5, the effect in a low-humidity environment becomes less significant. On the other hand, when the ratio becomes lower than 75:25, problems occur in a high-humidity environment.

Examples of the adhesive resins for toner include polystyrene, poly p-chlorostyrene, polyvinyl toluene, and other homopolymers of styrene and its substituted forms; styrene-propylene copolymer, styrene-vinyl toluene copolymer, styrene-vinyl naphthalene copolymer, styrene-methyl acrylate copolymer, styrene-ethyl acrylate copolymer, styrene-butyl acrylate copolymer, styrene-octyl acrylate copolymer, styrene-methyl methacrylate copolymer, styrene-ethyl methacrylate copolymer, styrene-butyl methacrylate copolymer, styrene- $\alpha$ -chloro methyl methacrylate copolymer, styrene-acrylonitrile copolymer, styrene-vinylmethylether copolymer, styrene-vinylethylether copolymer, styrene-butadiene copolymer, styrene-isoprene copolymer, styrene-acrylonitrile-indene copolymer, styrene-maleic acid copolymer, styrene-maleate copolymer, and other styrene based copolymers; polymethyl methacrylate,

polybutyl methacrylate, polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, polyethylene, polypropylene, polyester, polyurethane, polyamide, epoxy resin, polyvinyl butyral, polyamide, polyacrylate resin, rosin, modified rosin, terpene resin, phenolic resin, aliphatic or alicyclic hydrocarbon resin, aromatic petroleum resin, chlorinated paraffin, paraffin wax, etc., which may be used either alone or as a mixture of several types. /5

Also, in order to control charging and to prevent aggregation, the toner of this invention may contain carbon black, nigrosin, metal complex, colloidal silica powder, fluorine based resin powder, etc.

The toner of this invention may be used in various development methods, such as the magnetic brush development method, cascade development method, the method using an electroconductive magnetic toner described in US Patent No. 3,909,258, the method using a high-resistance middle tone described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 53[1978]-31136, the methods described in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 54[1979]-42141, Sho 55[1980]-18656, as well as the fur brush development method, powder cloud method, the impression method, etc.

#### Application examples

In the following, this invention will be explained in more detail with reference to application examples and comparative examples.

#### Application Example 1

Styrene-acrylic resin:	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.2:	72 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 6 and with major diameter 4-fold the diameter of the spherical magnetite:	8 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Said components were mixed and the mixture was melt blended in a blender, followed by crude crushing using a jet crushing machine to form a fine powder. Then, an air classifier was used to classify the powder to obtain a fine powder with grain size in the range of 7.8-9.2  $\mu\text{m}$ . 0.4 part by weight of colloidal silica was added in 100 parts by weight of said fine powder.

The obtained toner was used to print images on a commercially available copier (commercial name: NP-8580, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.37 and the images were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

When said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that after 150,000 copies, the image was still as good as the initial image.

When the environmental conditions included an atmospheric temperature of 35°C and a humidity of 85%, the image density was 1.38 and it was almost the same as that obtained at room temperature and ambient humidity. Also, there was no fog, no scattering, and the fine line reproducibility and gradation were excellent. Besides, the durability was such that there was little change in the vivid image up to 150,000 copies. Then, when transfer images were formed in a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment, the image density was as high as 1.35; the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When the durability test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 150,000 copies was as small as  $\pm 0.1$ . This is sufficient for practical application.

Then, after the toner was stored at a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment for 4 months, transfer images were formed. It was found that the image density was 1.38. Also, the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 150,000 copies was as small as  $\pm 0.1$ . This is sufficient for practical application.

Also, no filming of toner on the drum was observed.

#### Comparative Example 1

Styrene-acrylic resin:	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity of 1.5:	72 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 6 and with major diameter 4-fold the diameter of the spherical magnetite:	8 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Using these components, the same operation as in Application Example 1 was performed to obtain a toner.

For the obtained toner, poor dispersion of the acicular magnetic grains took place. The obtained toner was used to print images on a commercially available copier (commercial name: NP-8580, product of Canon Inc.). The obtained initial transfer images had a reflective image density as high as 1.37 and were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

However, when said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that after about 10,000 copies, the image density decreased, and at the same time, scattering took place, and the image quality was poor. Then, after about 30,000 copies, the image density became 1.12, and the degree of scattering of the image became intolerable.

#### Comparative Example 2

Styrene-acrylic resin:	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.2:	72 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 3 and with major diameter 8-fold the diameter of the spherical magnetite:	8 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Using these components, the same operation as in Application Example 1 was performed to obtain a toner.

Poor dispersion of the acicular magnetic grains took place with the obtained toner. The obtained toner was used to print images on a commercially available copier (commercial name: NP-8580, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.38 and were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

Also, when said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that even after about 100,000 copies, the images were still all right for practical application as compared with the initial image.

However, when the environmental conditions became an ambient temperature of 35°C and humidity of 85%, the image density decreased to as low as 1.11, and at the same time, scattering took place, and the image quality was poor and intolerable.

#### Comparative Example 3

Styrene-acrylic resin:	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.2:	72 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 3 and with major diameter 4-fold the diameter of the spherical magnetite:	8 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Using these components, the same operation as in Application Example 1 was performed to obtain a toner.

Poor dispersion of the acicular magnetic grains took place with the obtained toner. The obtained toner was used to print images on a commercially available copier (commercial name: NP-8580, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.35 and were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

Also, when said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that even after about 150,000 copies, the images were still all right for practical application as compared with the initial image.

In addition, when the environmental conditions became an ambient temperature of 35°C and humidity of 85%, the image density was 1.32, little different from that obtained in a room-temperature ambient-humidity environment. The obtained images had fine line reproducibility and gradation good enough for practical application. There was little change for 150,000 copies. Then, when the environmental conditions became a low temperature of 10°C and low humidity of 10%, the image density was as high as 1.35, and the solid blackness is very smooth in development and transfer. The obtained images were free of scattering and voids, and they had fine line reproducibility and gradation good enough for practical application. When a test for durability was performed in this environment by making continuous or intermittent copying, variation in the density was  $\pm 0.10$ , good enough for practical application, for 150,000 copies.

Then, after the toner was stored in a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment for 4 months, the toner was used in copying test. The initial images had reflective image density as high as 1.35, and were free of fog, scattering or voids. The images had good fine line reproducibility and good gradation. However, when a test for durability was performed in this environment by means of continuous or intermittent copying, after about 10,000 copies, the image density decreased, and after about 30,000 copies, the image density became 1.14. Also, after about 8500 copies, fog on the images increased, and it became intolerable after about 20,000 copies.

Also, after the durability test, the state of the drum was observed, and it was found that filming of toner had taken place.

Comparative Example 4

Styrene-acrylic resin:	100 parts by weight	
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.2:	72 parts by weight	
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 18 and with major diameter 3-fold the diameter of the spherical magnetite:	8 parts by weight	/7
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight	
Charging control agent:	2 parts by weight	

Using these components, the same operation as in Application Example 1 was performed to obtain a toner.

Poor dispersion of the acicular magnetic grains took place with the obtained toner. The obtained toner was used to print images on a commercially available copier (commercial name: NP-8580, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.36 and were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

Also, when said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that even after about 150,000 copies, the images were still all good as the initial images.

In addition, when the environmental conditions became an ambient temperature of 35°C and humidity of 85%, the initial image density was as high as 1.34, there was no scattering or void, and the obtained images had excellent fine line reproducibility and gradation. However, when durability was tested in this environment, it was found that after about 12,000 copies, the image density decreased, and after about 13,000 copies, fog on the image became severe. Then, after about 15,000 copies, high levels of in fog became intolerable.

Comparative Example 5

Styrene-acrylic resin:	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.2:	77.6 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 6 and with major diameter 4-fold the diameter of the spherical magnetite:	2.4 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Using these components, the same operation as in Application Example 1 was performed to obtain a toner.

For the obtained toner, poor dispersion of the acicular magnetic grains took place. The obtained toner was used to print images on a commercially available copier (commercial name:

NP-8580, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.36 and were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

Also, when said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that even after about 150,000 copies, the images were still as good as the initial images.

In addition, when the environmental conditions became an ambient temperature of 35°C and humidity of 85%, the image density was 1.34, little different from that obtained in a room-temperature ambient-humidity environment. The obtained images had fine line reproducibility and gradation good enough for practical application. There was little change for 150,000 copies. Then, when the environmental conditions became a low temperature of 10°C and low humidity of 10%, the image density was as high as 1.34. The obtained images were free of scattering and voids, and they had fine line reproducibility and gradation good enough for practical application. When a test for durability was performed in this environment by making continuous or intermittent copying, after about 13,000 copies, the fog on the images increased, and became intolerable level after about 14,000 copies. Also, after durability test, the state of the drum was observed, and it was found that filming of toner took place.

#### Comparative Example 6

Styrene-acrylic resin:	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.2:	56 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 6 and with major diameter 4-fold the diameter of the spherical magnetite:	24 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Using these components, the same operation as in Application Example 1 was performed to obtain a toner.

For the obtained toner, poor dispersion of the acicular magnetic grains took place. The obtained toner was used to print images on a commercially available copier (commercial name: NP-8580, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.34 and were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

Also, when said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that even after about 150,000 copies, the images were still as good as the initial images.

In addition, when the environmental conditions became an ambient temperature of 35°C and humidity of 85%, for the initial images, the image density was 1.32, and there was no fog, scattering and void. The obtained images had excellent fine line reproducibility and gradation. However, when a durability test was performed in this environment, after about 10,000 copies, the image density decreased. Then, after about 12,000 copies, the image density became 1.12. After about 8000 copies, the fog on the images increased, and became intolerable after about 11,000 copies.

/8

### Application Example 2

Styrene-acrylic resin:	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity of 1.1:	64 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 8 and with major diameter 3-fold the diameter of the spherical magnetite:	16 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Said components were mixed and the mixture was melt blended in a blender, followed by crude crushing using a hammer mill. Then, an air classifier was used to classify the powder to obtain a fine powder with a grain size in the range of 5-20  $\mu\text{m}$ . 0.5 part by weight of colloidal silica was added in 100 parts by weight of said fine powder.

The obtained toner was used to print images on a commercially available copier (commercial name: NP-8580, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.35 and the images were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

When said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that after 100,000 copies, the image was still as good as the initial image.

When the environment conditions included an atmospheric temperature of 35°C and a humidity of 85%, the image density was 1.34 and it was almost the same as that obtained at room temperature and ambient humidity. Also, there was no fog, no scattering, and the fine line reproducibility and gradation were excellent. Besides, the durability was such that there was little change in the vivid image up to 150,000 copies. Then, when transfer images were formed in a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment, the image density was as high as 1.35; the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and

voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 150,000 copies was as small as  $\pm 0.1$ . This is sufficient for practical application.

Then, after the toner was stored at a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment for 4 months, transfer images were formed. It was found that the image density was 1.38. Also, the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When durability test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 150,000 copies was as small as  $\pm 0.12$ . This is sufficient for practical application.

Also, no filming of toner on the drum was observed.

### Application Example 3

Styrene-butyl methacrylate (ratio by weight of 7:3) copolymer:	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.15:	76 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 10 and with major diameter 4.5-fold the diameter of the spherical magnetite:	4 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Said components were treated in the same way as in Application Example 2 to form a fine powder with grain size in the range of 5-20  $\mu\text{m}$ . 0.4 part by weight of colloidal silica was added in 100 parts by weight of said fine powder.

The obtained toner was used to print images on a commercially available laser printer (commercial name: LASER SCHOTTKY [transliteration], product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.32 and the images were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

When said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that after 5000 copies, the image was still as good as the initial image.

When the environment conditions included an atmospheric temperature of 35°C and a humidity of 85%, the image density was 1.31 and it was almost the same as that obtained at room temperature and ambient humidity. Also, there was no fog, no scattering, and the fine line reproducibility and gradation were excellent. Besides, the durability was such that there was little change in the vivid image up to 8000 copies. Then, when transfer images were formed in a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment, the image density was as high as 1.30; the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability

test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 6000 copies was as small as  $\pm 0.05$ . This is sufficient for practical application.

Then, after the toner was stored at a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment for 12 months, transfer images were formed. It was found that the image density was 1.34. Also, the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 6000 copies was as small as  $\pm 0.07$ . This is sufficient for practical application.

Also, no filming of toner on the drum was observed.

#### Application Example 4

Styrene-butyl methacrylate (ratio by weight of 7:3):	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.18:	88 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 8 and with major diameter 3.5-fold the diameter of the spherical magnetite:	12 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Said components were treated in the same way as in Application Example 1 to form toner.

The obtained toner was used to print images on a commercially available copier (commercial name: NP-5540, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.35 and the images were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

When said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that after 40,000 copies, the image was still as good as the initial image.

When the environment conditions included an atmospheric temperature of 35°C and a humidity of 85%, the image density was 1.34 and it was almost the same as that obtained at room temperature and ambient humidity. Also, there was no fog, no scattering, and the fine line reproducibility and gradation were excellent. Besides, the durability was such that there was little change in the vivid image up to 60,000 copies. Then, when transfer images were formed in a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment, the image density was as high as 1.35; the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability

test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 30,000 copies was as small as  $\pm 0.11$ . This is sufficient for practical application.

Then, after the toner was stored at a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment for 4 months, transfer images were formed. It was found that the image density was 1.34. Also, the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 60,000 copies was as small as  $\pm 0.10$ . This is sufficient for practical application.

Also, no filming of toner on the drum was observed.

#### Application Example 5

Styrene-butyl methacrylate (ratio by weight of 7:3):	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.14:	56 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 9 and with major diameter 2.5-fold the diameter of the spherical magnetite:	14 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Said components were treated in the same way as in Application Example 3 to form toner.

The obtained toner was used to print images on a commercially available digital copier (commercial name: NP-9330, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.36 and the images were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

When said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that after 40,000 copies, the image was still as good as the initial image.

When the environment conditions included an atmospheric temperature of 35°C and a humidity of 85%, the image density was 1.34 and it was almost the same as that obtained at room temperature and ambient humidity. Also, there was no fog, no scattering, and the fine line reproducibility and gradation were excellent. Besides, the durability was such that there was little change in the vivid image up to 50,000 copies. Then, when transfer images were formed in a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment, the image density was as high as 1.35; the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability

test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 50,000 copies was as small as  $\pm 0.09$ . This is sufficient for practical application.

Then, after the toner was set at a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment for 4 months, transfer images were formed. It was found that the image density was 1.32. Also, the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 50,000 copies was as small as  $\pm 0.10$ . This is sufficient for practical application.

Also, no filming of toner on the drum was observed.

#### Application Example 6

Styrene-butyl methacrylate (ratio by weight of 7:3):	100 parts by weight
Spherical magnetite with spheroidicity in the range of 1-1.2:	63 parts by weight
Acicular magnetite with major diameter/minor diameter ratio of 12 and with major diameter 4.5-fold the diameter of the spherical magnetite:	7 parts by weight
Low-molecular weight polypropylene:	3 parts by weight
Charging control agent:	2 parts by weight

Said components were treated in the same way as in Application Example 3 to form toner.

The obtained toner was used to print images on a commercially available personal copier (commercial name: FC-5, product of Canon Inc.). The obtained transfer images had a reflective image density as high as 1.36 and the images were entirely free of fog. Also, there was no scattering of toner on the periphery of the image. The fine line reproducibility, gradation and resolution were good for the obtained images.

When said developing agent was used to form transfer images continuously to study the durability, it was found that after 2000 copies, the image was still as good as the initial image.

When the environment conditions included an atmospheric temperature of 35°C and a humidity of 85%, the image density was 1.34 and it was almost the same as that obtained at room temperature and ambient humidity. Also, there was no fog, no scattering, and the fine line reproducibility and gradation were excellent. Besides, the durability was such that there was little change in the vivid image up to 3000 copies. Then, when transfer images were formed in a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment, the image density was as high as 1.33; the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability

test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 3000 copies was as small as  $\pm 0.07$ . This is sufficient for practical application.

Then, after the toner was stored at a low-temperature (10°C) and low-humidity (10%) environment for 4 months, transfer images were formed. It was found that the image density was 1.33. Also, the solid black was very smooth in development and transfer; there was no scattering and voids, and the images had excellent fine line reproducibility and gradation. When a durability test was performed in this environment as continuous or intermittent copying operation, variation in density for 3000 copies was as small as  $\pm 0.08$ . This is sufficient for practical application.

Also, no filming of toner on the drum was observed.

#### Effect of the invention

As explained above, according to this invention, even in a high-humidity environment, it is still possible to form vivid images free of fog and scattering and having excellent fine line reproducibility and gradation. Also, in the durability test, little change was found for 150,000 copies.

In addition, even after the magnetic toner of this invention is stored in a low-temperature low-humidity environment for a long period of time, good images still can be formed.

#### Brief description of figures

Figure 1 is a diagram illustrating the state of dispersion of acicular magnetic grains and spherical magnetic grains in a toner resin.

- 1 Acicular magnetic grains
- 2 Spherical magnetic grains

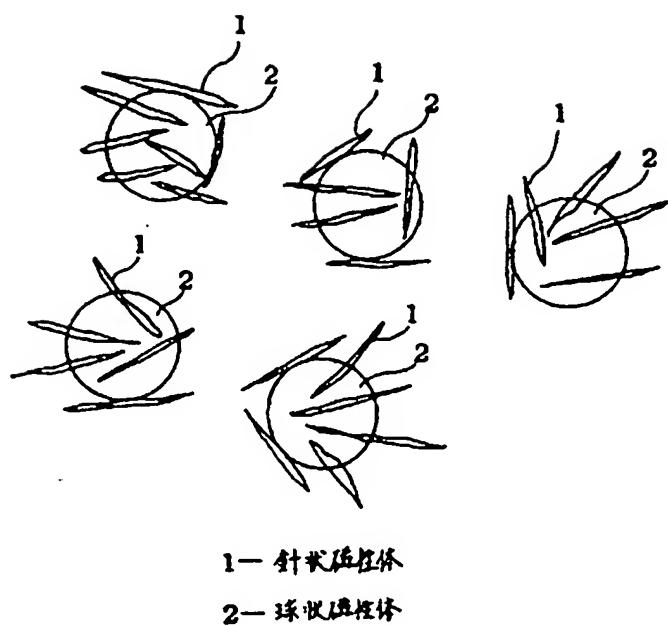


Figure 1. (State of dispersion of acicular magnetic grains and spherical magnetic grains in a toner resin after melt-blending).

Legend:

- 1 Acicular magnetic grains
- 2 Spherical magnetic grains